

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-015192

(43)Date of publication of application : 22.01.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 09-183014

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 24.06.1997

(72)Inventor : KISHIMOTO TAKUJI  
MASUO KOUJIROU

## (54) PRODUCTION OF ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the developer superior in positive charge stability and small in deterioration of image quality due to fluctuation of a charge amount at the time of long-running printing.

**SOLUTION:** This electrostatic charge image developing toner is manufactured by suspension polymerizing a polymerizable monomer in a suspension liquid medium containing a colorant and an inorganic dispersant in the presence of a quaternary ammonium base-containing copolymer having vinylarylhydrocarbon units and quaternary ammonium base-containing (meth)acrylate units, and the inorganic dispersant is a cationic dispersant, and the quaternary ammonium base-containing copolymer has a weight average molecular weight of 25,000-1,000,000 and contains the quaternary ammonium base-containing (meth) acrylate units in a mole fraction of 0.01-0.4 mol.%, and this quaternary ammonium base-containing copolymer is contained in an amount of 0.01-10 weight% of the monomer to be suspension polymerized.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3255088

[Date of registration]

30.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平11-15192

(43) 公開日 平成11年(1999) 1 月22日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 G 9/087

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平9-183014

(22) 出願日 平成9年(1997) 6 月24日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 岸本 琢治

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 増尾 好治郎

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 正帯電安定性に優れ、且つ耐久印刷時の帯電  
量変動による画質低下が少ない現像剤を提供する。

【解決手段】 ビニル芳香族炭化水素単位と(メタ)ア  
クリレート単位と4級アンモニウム塩基含有(メタ)ア  
クリレート単位とを有する4級アンモニウム塩基含有共  
重合体存在下に着色剤と無機質系分散剤を含有する懸濁  
液媒体中で、重合性単体を懸濁重合する静電荷像現像  
用トナーの製造方法であって、無機質系分散剤がカチオ  
ン性分散剤、4級アンモニウム塩基含有共重合体の換算  
重量平均分子量が25,000~1,000,000、  
4級アンモニウム塩基含有共重合体中の4級アンモニ  
ウム塩基含有(メタ)アクリレート単位のモル分率が0.  
01~0.4モル%、4級アンモニウム塩基含有共重合  
体の量が懸濁重合する単体100重量部に対して0.  
01~10重量部であることを特徴とする静電荷像現像  
用トナーの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ビニル芳香族炭化水素由来の繰り返し構造単位と（メタ）アクリレート由来の繰り返し構造単位と 4 級アンモニウム塩基含有（メタ）アクリレート由来の繰り返し構造単位とを有する 4 級アンモニウム塩基含有共重合体存在下に着色剤と無機質系分散剤を含有する懸濁液媒体中で、重合性単量体を懸濁重合する静電荷像現像用トナーの製造方法であって、無機質系分散剤がカチオン性分散剤であり、4 級アンモニウム塩基含有共重合体の、テトラヒドロフランを用いたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによって測定されるポリスチレン換算重量平均分子量 A が 25,000～1,000,000 であり、4 級アンモニウム塩基含有共重合体中の 4 級アンモニウム塩基含有（メタ）アクリレート構造の繰り返し構造単位のモル分率 B が 0.01～0.4 モル % であり、4 級アンモニウム塩基含有共重合体の量（重量部）C が懸濁重合する単量体 100 重量部に対して 0.01～10 重量部であることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、正帯電安定性に優れ、且つ耐久印刷時の帯電変動による画質低下が少ないトナーの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置において形成される静電潜像は、先ず、現像剤により現像され、次いで、形成された現像剤像は、必要に応じて紙等の転写材上に転写された後、加熱、加圧、溶剤蒸気など種々の方式により定着される。

【0003】 画像形成装置によって形成される画像は、年々、その精細さへの要求が高くなってきている。該装置に用いる現像剤は、従来、着色剤などを含有する樹脂を溶融し、粉碎し、分級して得る粉砕法現像剤が主流であったが、粒径コントロールが容易で、分級などの煩雑な製造工程を経なくても済むと言われている重合法現像剤が注目されるようになってきている。正帯電現像方式は、感光体上の潜像の形成が負帯電方式に比べ緻密であり、小粒径の重合法トナーと組み合わせる事で高解像度の画像形成が可能となる。

【0004】 非磁性一成分正帯電重合法現像剤として、特開昭 59-123852 号公報には重合性単量体とカチオン性重合体をアニオン性分散剤中で懸濁重合する方法が提案されているが、このような方式で製造したトナーは帯電安定性に欠けていた。理由は明らかでないが、カチオン性重合体とアニオン性分散剤のイオンの吸引力が大きすぎてアニオン性分散剤がトナー中に取り込まれ、洗浄が充分でないためと考えられる。当該現像剤では、非磁性一成分のごときスリーブやブレードからの摩擦帯電による現像方式では現像剤に十分な帯電能力が得

られず、カブリが発生するという欠点があった。特開平 3-175456 号公報には、4 級アンモニウム塩基含有共重合体存在下に懸濁重合しトナーを得る方法が提案されているが、このような現像剤では、帯電量が大きく印字濃度が低く、また、4 級アンモニウム塩基含有共重合体の重量平均分子量が低いために、現像剤の流動性が不十分であり、保存性が低下するという問題があった。特開平 6-27740 号公報には 4 級アンモニウム塩基含有熱可塑性樹脂を負帯電性帯電制御剤と化学結合させたトナーが提案されているが現像剤の帯電性が負であることから、非磁性一成分正帯電現像剤には使用できないという欠点があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 かかる従来技術のもと、本発明者らは、良好な保存性を有し正帯電安定性に優れ、且つ耐久印刷時の帯電変動による画質低下が少ない現像剤を得るべく鋭意研究した結果、ビニル芳香族炭化水素単量体と（メタ）アクリレート単量体からなる油性単量体とある種の 4 級アンモニウム塩基含有（メタ）アクリレート単量体とを共重合して得られる 4 級アンモニウム塩基含有共重合体存在下に重合性単量体を重合する非磁性一成分正帯電用現像剤を用いることによって、上記目的を達成できることを見だし、この知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 かくして本発明によれば、少なくともビニル芳香族炭化水素由来の繰り返し構造単位（以下、ビニル芳香族炭化水素単位という）と（メタ）アクリレート由来の繰り返し構造単位（以下、（メタ）アクリレート単位という）と 4 級アンモニウム塩基含有（メタ）アクリレート由来の繰り返し構造単位（以下 4 級アンモニウム塩基含有（メタ）アクリレート単位という）とを有する 4 級アンモニウム塩基含有共重合体存在下に着色剤と無機質系分散剤を含有する懸濁液媒体中で、重合性単量体を懸濁重合する静電荷像現像用トナーの製造方法であって、無機質系分散剤がカチオン性分散剤であり、4 級アンモニウム塩基含有共重合体の、テトラヒドロフランを用いたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによって測定されるポリスチレン換算重量平均分子量 A が 25,000～1,000,000 であり、4 級アンモニウム塩基含有共重合体中の 4 級アンモニウム塩基含有（メタ）アクリレート構造の繰り返し構造単位のモル分率 B が 0.01～0.4 モル % であり、4 級アンモニウム塩基含有共重合体の量（重量部）C が懸濁重合する単量体 100 重量部に対して 0.01～10 重量部であることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法が提供される。以下に本発明を詳述する。

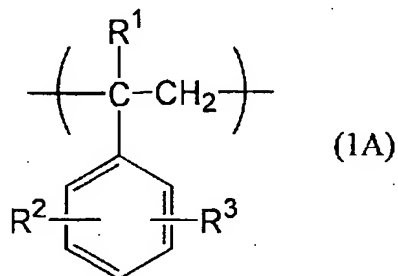
【0007】 1. 4 級アンモニウム塩基含有共重合体 本発明で用いる 4 級アンモニウム塩基含有共重合体は、

ビニル芳香族炭化水素単位、(メタ)アクリレート単位、および4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレート単位を有するものである。

【0008】(ビニル芳香族炭化水素単位)本発明でいうビニル芳香族炭化水素単位は、下式(1A)で表される構造単位である。

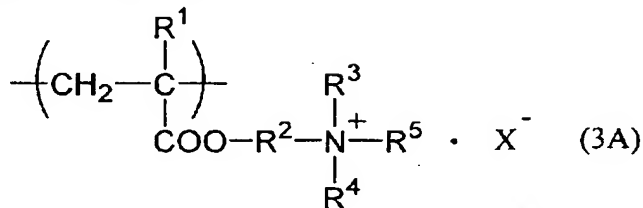
【0009】

【化1】



式(1A)中、R<sup>1</sup>は水素原子あるいは炭素数1~3の直鎖または分岐のアルキル基、好ましくは水素原子またはメチル基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は水素原子、ハロゲン原子、あるいは炭素数1~3の直鎖または分岐のアルキル基、好ましくは水素原子またはメチル基である。本発明において、ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、好適には塩素原子または臭素原子である。

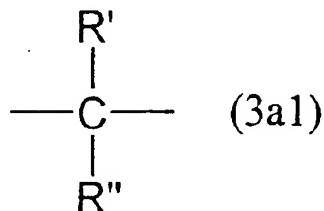
【0010】これらのビニル芳香族炭化水素単位は、単独であっても、2種以上の組み合わせであってもよい。



式(3A)中、R<sup>1</sup>は、水素原子またはメチル基であり、R<sup>2</sup>は次式(3a1)であり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ独立に水素原子、或いは炭素数1~6の直鎖、分岐または環状のアルキル基であり、Xはハロゲン原子、または下式(3a2)である。

【0014】

【化4】



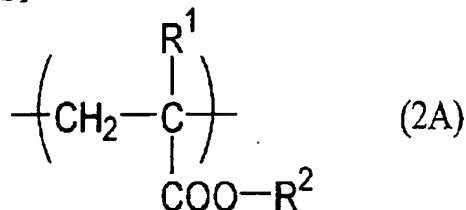
式(3a1)中、R' およびR'' は、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1~3の分岐しても良いアルキル基である。

【0015】

【化5】

【0011】(メタ)アクリレート単位)本発明でいう(メタ)アクリレート単位は、下式(2A)で表される構造単位である。

【化2】



式(2A)中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基であり、R<sup>2</sup>は、炭素数1~12、好ましくは炭素数1~6の直鎖、分岐、あるいは環状のアルキル基、または1以上の水素原子がハロゲン原子あるいは水酸基で置換されている炭素数1~12、好ましくは炭素数1~6の直鎖、分岐、あるいは環状の置換アルキル基である。これらの(メタ)アクリレート単位は、単独であっても、2種以上の組み合わせであってもよい。

【0012】(4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレート単位)本発明でいう4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレート単位は、下式(3A)で表される構造単位である。これらの4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレート単位は、単独であっても、2種以上の組み合わせであってもよい。

【0013】

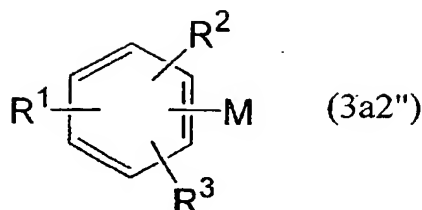
【化3】



式(3a2)中、R<sup>1</sup>は、水素原子、炭素数1~6の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基またはハロゲン原子であり、Aは水素原子、炭素数1~6の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキレン、炭素数1~6の直鎖、分岐、もしくは環状のアルキル基またはハロゲン原子を有していても良いフェニレン、あるいは炭素数1~6の直鎖、分岐、あるいは環状のアルキル基またはハロゲン原子を有していても良いナフチレンであり、MはSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>3</sub><sup>-</sup>、またはBO<sub>3</sub><sup>-</sup>である。

【0016】式(3A)中、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素原子あるいは炭素数1~3の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、R<sup>5</sup>は炭素数1~3の直鎖のアルキル基であり、Xはハロゲン原子、または下式(3a2')が好ましい。

【化6】



式(3a2')中、R<sup>1</sup>は水素原子または炭素数1~6の直鎖、分岐あるいは環状のアルキル基またはハロゲン原子であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は炭素数1~6の直鎖、分岐もしくは環状のアルキレン、ハロゲン原子もしくは炭素数1~3のアルキル基を有していても良いフェニレン、またはハロゲン原子もしくは炭素数1~3のアルキル基を有していても良いナフチレンであり、MはSO<sub>3</sub><sup>-</sup>である。

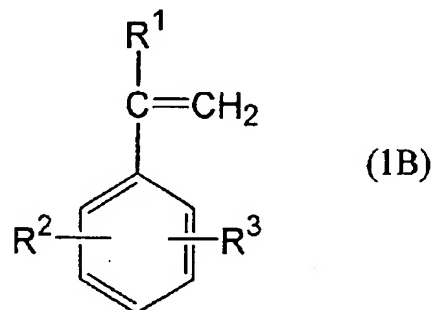
【0017】このような構造単位を有する4級アンモニウム塩基含有共重合体は、(1)ビニル芳香族炭化水素単位を与える単量体(以下、ビニル芳香族炭化水素単量体という)と(メタ)アクリレート単位を与える単量体(以下、(メタ)アクリレート単量体という)とN,N-二置換アミノアルキル(メタ)アクリレート(以下、アミノ基含有(メタ)アクリレート単量体という)とを重合開始剤存在下で共重合させた後、4級化剤を用いてアミノ基を4級化する方法、(2)ビニル芳香族炭化水素単量体、(メタ)アクリレート単位を与える単量体、およびアミノ基含有(メタ)アクリレート単量体をハロゲン化有機化合物で4級アンモニウム塩基化したアミノ基含有(メタ)アクリレート単量体(以下、ハロゲン化4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレート単量体という)とを重合開始剤存在下で共重合させた後、有機酸と反応させて塩にする方法など特開平3-175456号公報記載の方法によってまたは準じて得られるほか、(3)ビニル芳香族炭化水素単量体、(メタ)アクリレート単位を与える単量体、および4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレート単量体を重合開始剤存在下で共重合させて直接得る方法、(4)ビニル芳香族炭化水素単量体とハロゲン化アルキル(メタ)アクリレートとの共重合体と、ビニル芳香族炭化水素単量体とアミノ基含有(メタ)アクリレート単量体との共重合体とを混合し、ポリマー間で4級化する方法などが挙げられる。また、前記式(3A)で表される4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレート単位中のXがハロゲンである単位を有する共重合体については、上述(2)の方法において有機酸またはその誘導体との反応を必要としない。各構造単位の割合は、各単量体の仕込み比を変更することにより任意に設定することができる。

【0018】(ビニル芳香族炭化水素単量体)前述の方法で用いられるビニル芳香族炭化水素単量体は、芳香族炭化水素にビニル基が結合した構造を有する化合物であり、具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、

2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2-プロピルスチレン、3-プロピルスチレン、4-プロピルスチレン、2-イソプロピルスチレン、3-イソプロピルスチレン、4-イソプロピルスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロスチレン、2-メチル- $\alpha$ -メチルスチレン、3-メチル- $\alpha$ -メチルスチレン、4-メチル- $\alpha$ -メチルスチレン、2-エチル- $\alpha$ -メチルスチレン、3-エチル- $\alpha$ -メチルスチレン、4-エチル- $\alpha$ -メチルスチレン、2-プロピル- $\alpha$ -メチルスチレン、3-プロピル- $\alpha$ -メチルスチレン、4-プロピル- $\alpha$ -メチルスチレン、2-イソプロピル- $\alpha$ -メチルスチレン、3-イソプロピル- $\alpha$ -メチルスチレン、4-イソプロピル- $\alpha$ -メチルスチレン、2-クロロ- $\alpha$ -メチルスチレン、3-クロロ- $\alpha$ -メチルスチレン、4-クロロ- $\alpha$ -メチルスチレン、2,3-ジメチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,6-ジメチルスチレン、2,3-ジエチルスチレン、3,4-ジエチルスチレン、2,4-ジエチルスチレン、2,6-ジエチルスチレン、2-メチル-3-エチルスチレン、2-メチル-4-エチルスチレン、2-クロロ-4-メチルスチレン、2,3-ジメチル- $\alpha$ -メチルスチレン、3,4-ジメチル- $\alpha$ -メチルスチレン、2,4-ジメチル- $\alpha$ -メチルスチレン、2,6-ジメチル- $\alpha$ -メチルスチレン、2,3-ジエチル- $\alpha$ -メチルスチレン、3,4-ジエチル- $\alpha$ -メチルスチレン、2,4-ジエチル- $\alpha$ -メチルスチレン、2,6-ジエチル- $\alpha$ -メチルスチレン、2-エチル-3-メチル- $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチル-4-プロピル- $\alpha$ -メチルスチレン、2-クロロ-4-エチル- $\alpha$ -メチルスチレンなどの下式(1B)で表される置換可スチレン類が挙げられる。

【0019】

【化7】



式(1B)中の各記号は、前記式(1A)と同じである。

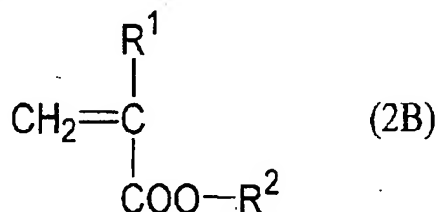
【0020】これらのビニル芳香族炭化水素単量体は、単独であっても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0021】((メタ)アクリレート単量体)前述の方

法で用いられる(メタ)アクリレート単量体は、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであり、具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ラウリルなどのメタクリル酸エステル類；など下式(2B)で示される化合物が挙げられる。これらのビニル芳香族炭化水素単量体は、単独であっても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0022】

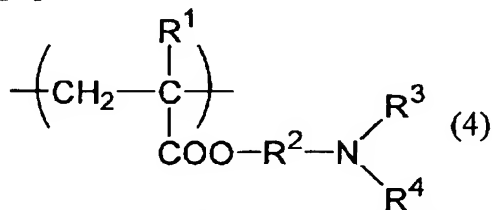
【化8】



式(2B)中の各記号は、前記式(2A)と同じである。

【0023】(アミノ基含有(メタ)アクリレート単量体) 前述の方法で用いるアミノ基含有(メタ)アクリレート単量体は、下式(4)で表されるN, N-二置換アミノアルキル(メタ)アクリレート化合物である。

【化9】



式(4)中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基であり、R<sup>2</sup>は前記式(3a1)と同じであり、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素原子、または炭素数1~6の直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基である。R<sup>2</sup>の好ましい例としては前記式(3a2)と同じであり、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に炭素数1~3の直鎖または分岐のアルキル基が好ましい。

【0024】このような化合物の具体例としては、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジイソプロピルアミノメチル

(メタ)アクリレート、エチルメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、メチルプロピルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノ-1-エチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノ-1-エチル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノ-1-エチル(メタ)アクリレート、ジイソプロピルアミノ-1-エチル(メタ)アクリレート、エチルメチルアミノ-1-エチル(メタ)アクリレート、メチルプロピルアミノ-1-エチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノ-2-エチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノ-2-エチル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノ-2-エチル(メタ)アクリレート、ジイソプロピルアミノ-2-エチル(メタ)アクリレート、エチルメチルアミノ-2-エチル(メタ)アクリレート、メチルプロピルアミノ-2-エチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノ-1-プロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノ-1-プロピル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノ-1-プロピル(メタ)アクリレート、ジイソプロピルアミノ-1-プロピル(メタ)アクリレート、エチルメチルアミノ-1-プロピル(メタ)アクリレート、メチルプロピルアミノ-1-プロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノ-2-プロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノ-2-プロピル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノ-2-プロピル(メタ)アクリレート、ジイソプロピルアミノ-2-プロピル(メタ)アクリレート、エチルメチルアミノ-2-プロピル(メタ)アクリレート、メチルプロピルアミノ-2-プロピル(メタ)アクリレートなどのN, N-二置換アミノアルキル(メタ)アクリレート化合物である。

【0025】(4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレート単量体) アミノ基含有(メタ)アクリレート化合物を後述するハロゲン化有機化合物でハロゲン化4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレートを得る以外に、市販のハロゲン化4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレート化合物、例えばメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩(DMC)やメタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド塩(DML)などを直接用いることも可能であり、さらにこれらの硫酸塩、ジメチル硫酸塩、ジエチル硫酸塩、パラトルエンスルホン酸塩などのスルホン酸塩化した市販の化合物を直接用いることにより後述する有機酸塩でのエステル化を省略することも可能である。

【0026】(重合開始剤) 前述の方法で4級アンモニウム塩基含有共重合体を得る際に用いられる重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノイック酸)などのアゾ化合物；2, 2'-アゾビス(2-ア

ミノジプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロライドなどのジアミン化合物が用いられる。また、過酸化物系のラジカル重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス-2-メチル-N-1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物；メチルエチルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-tert-ブチルパーオキシソフタレート等の過酸化物類などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。重合開始剤の使用量は、目的とする重量平均分子量に併せて任意に選択することができ、具体的には重合開始剤の使用量は、モノマー総重量100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。また、重合開始剤の量が水系媒体基準で0.001重量%未満では、重合速度が遅く、3重量%超過では、粒子径1 $\mu$ m未満の粒子が副生してする傾向にある。

【0027】さらにアルカリ金属、ブチリチウム、アルカリ金属とナフタレンの反応物等アニオン重合の開始剤による溶液重合は分子量制御が容易なので好ましい。

【0028】(4級化剤) 前述の方法で用いる4級化剤は、ハロゲン化有機化合物や酸エステル化合物である。具体的には、ハロゲン化有機化合物としては、クロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、クロロエタン、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、ヘキサクロロエタン、クロロプロパン、1, 1-ジクロロプロパン、1, 2-ジクロロプロパン、1, 3-ジクロロプロパン、1, 1, 3, 3-テトラクロロプロパン、クロロイソプロパン、クロロブタン、1, 4-ジクロロブタン、1, 1-ジクロロイソブタン、クロロヘキサン、クロロシクロヘキサン、プロモメタン、ジプロモメタン、トリプロモメタン、プロモエタン、1, 1-ジプロモエタン、1, 2-ジプロモエタン、ヘキサクロロエタン、クロロプロパン、1, 1-ジクロロプロパン、1, 2-ジプロモプロパン、1, 3-ジプロモプロパン、1, 1, 3, 3-テトラプロモプロパン、プロモイソプロパン、プロモブタン、1, 2-ジプロモブタン、1, 4-ジプロモイソブタン、1, 1, 4, 4-テ

トラプロモブタン、1, 5-ジプロモペンタン、プロモシクロペンタン、1, 6-ジプロモヘキサンなどの炭素数1~6の直鎖、分岐、または環状のアルキルハライド；クロロベンゼン、プロモベンゼン、4-クロロトルエン、4-プロモトルエン、4-エチルクロロベンゼン、4-エチルトルエン、1-クロロナフタレン、2-クロロナフタレン、1-プロモナフタレン、2-プロモナフタレンなどの芳香族ハライド；などが挙げられる。特に2以上のハロゲンを結合しているハロゲン化有機化合物は、架橋により重量平均分子量が高い4級アンモニウム塩基含有共重合体を得るのに好都合である。

【0029】また、酸エステルの具体例としては、メチルスルホン酸メチル、メチルスルホン酸エチル、メチルスルホン酸プロピル、メチルスルホン酸イソプロピル、エチルスルホン酸メチル、エチルスルホン酸エチル、エチルスルホン酸プロピル、エチルスルホン酸イソプロピル、プロピルスルホン酸メチル、プロピルスルホン酸エチル、プロピルスルホン酸プロピル、プロピルスルホン酸イソプロピル、イソプロピルスルホン酸メチル、イソプロピルスルホン酸エチル、イソプロピルスルホン酸プロピル、イソプロピルスルホン酸イソプロピルなどのアルキルスルホン酸アルキルエステル；ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸プロピル、ベンゼンスルホン酸イソプロピルなどのベンゼンスルホン酸アルキルエステルやパラトルエンスルホン酸メチル、パラトルエンスルホン酸エチル、パラトルエンスルホン酸プロピル、パラトルエンスルホン酸イソプロピルなどのパラトルエンスルホン酸アルキルエステルなどの芳香族スルホン酸エステル；トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキンシールホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリス(O-フェニルフェニル)ホスフェート、トリス(p-フェニルフェニル)ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジ(イソプロピルフェニル)ホスフェート、O-フェニルフェニルクレジルホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、モノイソデシルホスフェートなどのリン酸エステル；トリメトキシボラン、トリエトキシボラン、トリプロピオキシボランなどのホウ酸エステル；などが例示される。これらの中でも、正帯電安定性に優れ、且つ耐久印刷時の帯電変動による画質低下が少ないトナーを得る観点から炭素数1~3の直鎖、分岐のアルキルハライドやスルホン酸エステルが好ましく、特に芳香族スルホン酸エステルが好ましい。

【0030】（ハロゲン化有機化合物）前述の方法で用いられるハロゲン化有機化合物は、前記4級化剤として用いられるハロゲン化有機化合物と同じである。

【0031】（有機酸またはその誘導体）前述の方法で用いられる有機酸またはその誘導体としては、メチルスルホン酸、エチルスルホン酸エチル、エチルスルホン酸、プロピルスルホン酸エチル、プロピルスルホン酸プロピル、プロピルスルホン酸、イソプロピルスルホン酸などのアルキルスルホン酸；ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸などの芳香族スルホン酸；トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ（2-エチルヘキシル）ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキンシールホスフェート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフェート、トリス（O-フェニルフェニル）ホスフェート、トリス（p-フェニルフェニル）ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル（2-エチルヘキシル）ホスフェート、ジ（イソプロピルフェニル）ホスフェート、O-フェニルフェニルクレジルホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジ（2-エチルヘキシル）ホスフェート、モノイソデシルホスフェートなどのリン酸エステル；トリメトキシボラン、トリエトキシボラン、トリプロピオキシボランなどのホウ酸エステル；などが例示される。これらの中でも、帯電性の観点から炭素数1～3の直鎖、分岐のアルキルハライドやスルホン酸エステルが好ましく、特に芳香族スルホン酸エステルが好ましい。

【0032】（重合）上述した方法は、乳化重合、分散重合、懸濁重合、溶液重合などいずれの方法であってもよいが、目的とする重量平均分子量を得られることから溶液重合が特に好ましい。各重合で用いる溶剤、分散剤は、適宜選択することができるが、具体的には炭化水素化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系化合物；n-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ノナン、デカン、デカリン、ドデカンなどの飽和炭化水素系有機化合物；が挙げられ、含窒素系有機化合物としては、ニトロエタン、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパン、アセトニトリル、トリエチルアミン、シクロヘキシルアミン、ピリジン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ホルホルン、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素有機化合物が挙げられる。含酸素系有機化合物としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、第二ブチルアルコール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、メチルイソブチルカルビノール、

2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリンなどのヒドロキシル基を有する化合物；プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、イソブチルエーテル、n-アミルエーテル、イソアミルエーテル、メチルブチルエーテル、メチルイソブチルエーテル、メチルn-アミルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチルn-アミルエーテル、エチルイソアミルエーテルなどの脂肪族飽和系エーテル類；アリルエーテル、エチルアリルエーテルなどの脂肪族不飽和系エーテル類；アニソール、フェネトール、フェニルエーテル、ベンジルエーテルなどの芳香族エーテル類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのエチレングリコール類；ギ酸、酢酸、無水酢酸、酪酸などの有機酸類；ギ酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸第二ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸ブチルシクロヘキシル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸アミル、酪酸ブチル、炭酸ジエチル、シュウ酸ジエチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、リン酸トリエチルなどの有機酸エステル類；メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノンなどのケトン類；1, 4-ジオキサン、イソホロン、フルフラールなどのその他の含酸素有機化合物が挙げられる。含塩素系有機化合物としては、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、ジクロロプロパン、塩化アミル、ジクロロペンタンなどの炭素数2～6の脂肪族炭化水素の塩素置換体が挙げられる。含硫黄系有機化合物としては、チオフェン、スルホラン、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。

【0033】重合温度および重合時間は、重合法や使用する重合開始剤の種類などにより任意に選択できるが、通常約50～200℃であり、重合時間は0.5～20時間程度である。更に、重合に際しては通常知られている添加剤、例えばアミンなどの重合助剤を併用することもできる。重合後の系から4級塩共重合体を得る方法は、貧溶剤に落とす方法、スチームで溶剤を除去する方法、



減圧で除去する方法、高濃度で重合しそのままトナー重合系に添加する方法等が用いられる。

【0034】(重量平均分子量A) 4級アンモニウム塩基含有共重合体の、テトラヒドロフランを用いたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによって測定されるポリスチレン換算重量平均分子量Mwは25,000~1,000,000、好ましくは25,000~800,000、より好ましくは25,000~100,000である。重量平均分子量が大きすぎるとトナー粒子製造時のハンドリングが悪く液滴の大きさがバラバラになるため均一なトナー粒子が得られないことがあり、逆に重量平均分子量が小さすぎると現像剤の流動性が不十分であり、保存性が低下するという問題があった。

【0035】(4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレート単位の割合B) さらに、本発明で用いる4級アンモニウム塩基含有共重合体はの4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレート単位のモル分率(以下、官能基モル分率ということがある)は0.01~0.4モル%、好ましくは0.03~0.3モル%である。4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレート単位の割合が多すぎると帯電過剰となり印字特性が低下する傾向にある。

【0036】上述してきた本発明の4級アンモニウム塩基含有共重合体は帯電制御剤として使用されるものであるが、当該共重合体に対して50重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは10重量%以下の割合で併用することが可能である。併用可能な帯電制御剤の具体例としては、ニグロシンボントロンN-01(オリエント化学社製)、ニグロシンベースEX(オリエント化学社製)、第4級アンモニウム塩P-51(オリエント化学社製)、コピーブルー-PR(ヘキスト社製)等を挙げることができる。

#### 【0037】2. 重合性単量体

本発明に用いる単量体として、モノビニル系単量体を挙げることができる。具体的にはスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケト

ン等のビニルケトン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物；等のモノビニル系単量体が挙げられる。これらのモノビニル系単量体は、単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。これらモノビニル系単量体のうち、スチレン系単量体またはアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体が、好適に用いられる。

【0038】本発明に用いる単量体として、架橋性単量体をホットオフセット改善のために用いることが好ましい。架橋性単量体は、2以上の重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、およびこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物；等を挙げることができる。これらの架橋性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0039】また、本発明では、保存性と低温定着性とのバランスを良くするためにマクロモノマーを単量体として用いることが好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端にビニル重合性官能基を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000~30,000のオリゴマーまたはポリマーである。数平均分子量が小さいものを用いると、重合体粒子の表面部分が柔らかくなり、保存性が低下するようになる。逆に数平均分子量が大きいものを用いると、マクロモノマーの溶解性が悪くなり、定着性および保存性が低下するようになる。マクロモノマー分子鎖の末端に有するビニル重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることができ、共重合のしやすさの観点からメタクリロイル基が好適である。

【0040】マクロモノマーは、前記モノビニル系単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有するものが好適である。

【0041】モノビニル系単量体を重合して得られる重合体とマクロモノマーとの間のT<sub>g</sub>の高低は、相対的なものである。例えば、モノビニル系単量体がT<sub>g</sub>=70℃の重合体を形成するものである場合には、マクロモノマーは、T<sub>g</sub>が70℃を越えるものであればよい。モノビニル系単量体がT<sub>g</sub>=20℃の重合体を形成するものである場合には、マクロモノマーは、例えば、T<sub>g</sub>=60℃のものであってもよい。なお、マクロモノマーのT<sub>g</sub>は、通常のDSC等の測定機器で測定される値である。

【0042】本発明に用いるマクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタク

リロニトリル等を単独でまたは2種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマー、特開平3-203746号公報の第4頁～第7頁に開示されているものなどを挙げることができる。これらマクロモノマーのうち、親水性のもの、特にメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを単独でまたはこれらを組み合わせて重合して得られる重合体が、本発明に好適である。

【0043】マクロモノマーを使用する場合、その量は、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好適には0.03～5重量部、さらに好適には0.05～1重量部である。マクロモノマーの量が少ないと、保存性と定着性とのバランスが向上しないことがある。マクロモノマーの量が極端に多くなると定着性が低下するようになる。

#### 【0044】3. 着色剤

着色剤としては、カーボンブラック、チタンホワイト、ニグロシンベース、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリブルー、オリエントオイルレッド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート等の染料類；コバルト、ニッケル、三酸化鉄、四酸化鉄、酸化鉄マンガ、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；などを挙げることができる。

【0045】さらに、磁性カラートナー用着色剤としては、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等が、顔料として黄鉛、カドミウムイエロ、ミネラルファーストイエロ、ネーブルイエロ、ネフトールイエロS、ハンザイエロG、パーマネントイエロNCG、タートラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガ紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダスレンブルーBC、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエログリーンG等が挙げられ、フルカラートナー用マゼンタ着色顔料としては、C. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、

13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、202、206、207および209、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. バットレッド1、2、10、13、15、23、29および35等が、マゼンタ染料としては、C. I. ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109および121、C. I. ディスパースレッド9、C. I. ソルベントバイオレット8、13、14、21および27、C. I. ディスパースバイオレット1などの油溶染料；C. I. ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39および40、C. I. ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27および28などの塩基性染料等が挙げられ、

【0046】フルカラートナー用シアン着色顔料としては、C. I. ピグメントブルー2、3、15、16および17、C. I. バットブルー6、C. I. アシッドブルー45およびフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料等が挙げられる。

【0047】また、フルカラートナー用イエロ着色顔料としては、C. I. ピグメントイエロ1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、83、138および180、C. I. バットイエロ1、3および20等が挙げられる。

#### 【0048】5. トナーの製造

上述した4級アンモニウム塩基含有共重合体存在下、重合性単量体、着色剤、その他必要に応じて添加物を、無機分散剤を含む水を加え、重合を開始する。このとき4級アンモニウム塩基含有共重合体の使用割合Cは、懸濁重合する単量体100重量部に対して0.01～10重量部である。また、前述した4級アンモニウム塩基含有共重合体の重量平均分子量A、4級アンモニウム塩基含有共重合体中の4級アンモニウム基含有（メタ）アクリレート構造の繰り返し構造単位モル分率Bおよび4級アンモニウム塩基含有共重合体の使用割合Cの関係が、 $2.5 \leq A \times B \times C \leq 5,000,000$ 、好ましくは $50 \leq A \times B \times C \leq 200,000$ 、より好ましくは $100 \leq A \times B \times C \leq 150,000$ であると、特に正帯電安定性に優れ、且つ耐久印刷時の帯電変動による画質低下が少ない優れたトナーが得られる。

【0049】本発明に用いられる無機分散剤は、懸濁重合において、通常、使用されている、カチオン性分散剤

である。具体的には水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物等を挙げることができる。カチオン性分散剤はトナー表面に分散剤が吸着され難く粒子形状が整い画質に優れる上、耐久性に優れるため好ましい。

【0050】難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する無機分散剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。

【0051】本発明に用いる難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布D50（個数粒径分布の50%累積値）が0.5μm以下で、D90（個数粒径分布の90%累積値）が1μm以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れ、またトナーの保存性が低下する。

【0052】無機分散剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1~20重量部の割合で使用される。この割合が0.1重量部より少ないと、十分な重合安定性を得ることが困難であり、重合凝集物が生成し易くなる。逆に、20重量部を超えると、水系分散媒体中の粘度が上昇し、重合トナー粒径の分布が広がるので好ましくない。

【0053】また、本発明においては、通常、重合性単量体を重合するためにラジカル重合開始剤、分子量調整剤などの重合副資材や、離型剤、ワックス等の各種添加剤を配合することができる。

【0054】ラジカル重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2,2-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2,2-アゾビス-2-メチル-N-1,1-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビスイソプロチロニトリル、1,1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボニトリル）等のアゾ化合物；メチルエチルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-tert-ブチルパーオキシイソフタレート等の過酸化物類などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。これらのうち、油溶性ラジカル開始剤、特に、10時間半減期の温度が60~80℃、好ましくは65~80℃で且つ分子量が250以下の有機過酸化物から選択される油溶性ラジカル開始剤、特にtert-ブチルパーオキシ-2-エ

チルヘキサノエートが印字時の臭気が少ないこと、臭気などの揮発成分による環境破壊が少ないことから好適である。

【0055】トナー製造のための重合開始剤の使用量は、水媒体基準で通常、0.001~3重量%である。0.001重量%未満では、重合速度が遅く、3重量%超過では、分子量が低くなるので好ましくない。

【0056】分子量調整剤としては、例えば、tert-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、単量体100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の割合で用いられる。

【0057】離型剤としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラステアラートのごとき多官能エステル化合物；低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィン類；パラフィンワックス類；などを挙げることができる。これらの内、多官能エステル化合物、特にペンタエリスリトールと炭素数10~30個のカルボン酸からなるもの、具体的にはペンタエリスリトールテトラステアラートが好適である。離型剤は、単量体100重量部に対して、通常、0.1~40重量部、好ましくは1~20重量部の割合で使用される。

【0058】さらに、着色剤のトナー粒子中への均一分散等を目的として、オレイン酸、ステアリン酸等の滑剤；シラン系またはチタン系カップリング剤等の分散助剤；などを使用してもよい。このような滑剤や分散剤は、着色剤の重量を基準として、通常、1/1000~1/1程度の割合で使用される。

【0059】懸濁重合を開始するに際し、通常、懸濁液を攪拌する。攪拌は重合開始剤添加前であっても添加後であっても構わない。攪拌は、単量体組成物が水媒体中に均一に分散する方法であれば特に限定されないが、高速回転する回転子と、それを取り囲み且つ小孔または櫛歯を有する固定子との間に流通させて造粒する方法が好適である。

【0060】単量体組成物分散液の分散状態は、単量体組成物の液滴の体積平均粒径が、0.1~20μm、好ましくは、0.5~10μmの状態である。液滴が大きすぎると、トナー粒子が大きくなり、画像の解像度が低下するようになる。

【0061】該液滴の体積平均粒径/数平均粒径は、1~3.0、好ましくは1~2.0である。該液滴の粒径分布が広いと定着温度のばらつきが生じ、かぶり、フィリングなどの不具合が生じるようになる。該液滴は、好適には、その体積平均粒径±1μmの範囲に50体積

%以上、好ましくは60体積%以上存在する粒径分布のものである。

【0062】また、本発明の製法においては、前記単量体組成物分散液を得た後、重合反応器に仕込み、重合することが好ましい。具体的には、分散液調製用の容器で単量体組成物を水媒体に添加して単量体組成物分散液を調製し、該単量体組成物を別の容器（重合反応用容器）に移送し、該容器に仕込み、重合する。従来の懸濁重合法のごとく、分散液を重合反応器で得、そのまま重合反応をさせる方法では、反応器内にスケールが生起し、粗大粒子が多量に生成しやすくなる。

【0063】本発明の製法において単量体の重合は、重合転化率を、通常、80%以上、好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上とする。80%未満の場合には、単量体が残存していると、トナーを熱定着したときに残存単量体が揮発して、作業環境を悪化させる。

【0064】なお、本発明はコアシェル構造のトナーの製造にも適用することができる。

【0065】本発明のトナーの製法によって、粒子の体積平均粒径が、通常、0.5~20 $\mu$ m、好ましくは1~10 $\mu$ mが得られる。また、体積平均粒径(dv)/個数平均粒径(dp)が、通常、1.7以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.4以下のものが得られる。

【0066】本発明のトナーを含有する現像剤の製造に用いられる外添剤としては、無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。無機粒子としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、コアがメタクリル酸エステル共重合体で、シェルがスチレン重合体で形成されたコアシェル型粒子などが挙げられる。これらのうち、無機酸化物粒子、特に二酸化ケイ素粒子が好適である。また、これらの粒子表面を疎水化処理することができ、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好適である。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー粒子100重量部に対して、通常、0.1~6重量部である。

【0067】外添剤は2種以上を組み合わせても良い。外添剤を組み合わせる場合には、平均粒子径の異なる2種の無機酸化物粒子または有機樹脂粒子を組み合わせる方法が好適である。具体的には、平均粒子径5~20nm、好ましくは7~18nmの粒子（好適には無機酸化物粒子）と、平均粒子径20nm超過2 $\mu$ m以下、好ましくは30nm~1 $\mu$ mの粒子（好適には無機酸化物粒子）とを組み合わせる付着させることが好適である。なお、外添剤用の粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡で該粒子を観察し、無作為に100個選

び粒径を測定した値の平均値である。

【0068】前記2種の外添剤（粒子）の量は、トナー粒子100重量部に対して、平均粒子径5~20nmの粒子が、通常、0.1~3重量部、好ましくは0.2~2重量部、平均粒子径20nm超過2 $\mu$ m以下の粒子が、通常、0.1~3重量部、好ましくは0.2~2重量部である。平均粒子径5~20nm粒子と平均粒子径20nm超過2 $\mu$ m以下粒子との重量比は、通常、1:5~5:1の範囲、好ましくは3:10~10:3の範囲である。外添剤の付着は、通常、外添剤とトナー粒子とをヘンシェルミキサーなどの混合機に入れて攪拌して行う。

#### 【0069】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部および%は、特に断りのない限り重量基準である。

【0070】本実施例では、以下の方法で評価した。

（重量平均分子量）.4級アンモニウム塩基含有（メタ）アクリレート単位の重量平均分子量はテトラヒドロフランを用いたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによって測定されるポリスチレン換算重量平均分子量である（以下、単に重量平均分子量またはMwという）。具体的には以下の方法を用いて行った。

#### 1) 試料調製

試料約10mgを5mlのテトラヒドロフラン溶媒に溶解し、25℃、16時間放置後、0.45 $\mu$ mメンブランフィルターを通し、試料とした。

#### 2) 測定条件

温度：35℃、溶媒：テトラヒドロフラン、流速：1.0ml/min、濃度：0.2wt%、試料注入量：100 $\mu$ l。

#### 3) カラム

昭和電工（株）製、ショウデックス GPC KF806M(30cm×2本)を用いた。

【0071】（流動性）篩3種（目開き：150、75、45 $\mu$ m）をこの順に上から重ね、一番上の篩上に測定する現像剤を4g精秤して乗せる。この3種の篩を粉体測定機（細川ミクロン社製；商品名「REOSTAT」）を用いて、振動強度4の条件で、15秒間振動した後、篩いを通過した現像剤の重量を測定し、以下の式にて算出した。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を流動性の指標とした。算出式：

$$a = (150 \mu\text{m篩に残った現像剤重量 (g)}) / 4 \text{ g} \times 100$$

$$b = (75 \mu\text{m篩に残った現像剤重量 (g)}) / 4 \text{ g} \times 100 \times 0.2$$

$$c = (45 \mu\text{m篩に残った現像剤重量 (g)}) / 4 \text{ g} \times 100 \times 0.6$$

$$\text{流動性 (\%)} = 100 - (a + b + c)$$

【0072】（保存性）現像剤を密閉した容器に入れて、密閉した後、55℃の温度にした恒温水槽の中に沈め、一定時間経過した後、容器から静かに現像剤を取り出し、42メッシュの篩いの上にできるだけ構造を破壊しないように移し、粉体測定機（細川ミクロン社製；商品名「REOSTAT」）を用いて、振動強度4.5の条件で、30秒間振動した後、篩い上に残った現像剤の重量を測定し、凝集現像剤の重量とした。全現像剤に対する凝集現像剤の重量の割合（重量%）を算出した。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を保存性の指標とした。

【0073】（帯電量の環境依存性）L/L（温度10℃、湿度20%RH）またはH/H（温度35℃、湿度80%RH）環境下で、非磁性一成分現像方式のプリンター（4枚機）に現像剤を入れ、1昼夜放置後、ハーフトーンの印字パターンを5枚印字し、その後、現像ローラ上の現像剤を吸引式帯電量測定装置に吸引し、帯電量と吸引量から単位重量当たりの帯電量を測定した。各環境下における帯電量の変化から現像剤の環境変動の状況を評価した。

【0074】（画質の環境依存性）前述のプリンターで35℃×85RH%（H/H）環境および10℃×15RH%（L/L）環境下で初期から連続印字を行い、印字濃度が反射濃度計（マクベス製）で1.3以上、非画像部のカブリが白色度計（日本電色製）で10%以下で1000枚以上継続できる現像剤を（○）、できない現像剤を（×）と評価した。

【0075】（画質の耐久性）前述のプリンターで23℃×50RH%（H/H）環境下で初期から連続印字を行い、印字濃度が反射濃度計（マクベス製）で1.3以上、非画像部のカブリが白色度計（日本電色製）で10%以下で10000枚以上継続できる現像剤を（○）、5千枚以上継続できる現像剤を（△）、5千枚以上継続できない現像剤を（×）と評価した。

【0076】実施例1  
スチレン90部、離型剤（シェル・MDS社製；商品名「FT-100」）10部、重合禁止剤（t-ブチルカタコール）0.09部を、メデヤ型湿式粉碎機を用いて湿式粉碎を行い、離型剤が均一に分散されたスチレン単量体離型剤分散液を調製した。この分散液中の離型剤の体積平均粒径は、D50が3.2μm、D90が7.2μmであった。また、この分散液の固形分濃度は10.1%であった。

【0077】3リットルフラスコにトルエン900部、スチレン88部、ブチルアクリレート12.8部、メタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド0.7部およびアゾビスジメチルバレロニトリル2部を仕込み攪拌、80℃で8時間反応後減圧蒸留により溶剤を除きMw40,000の4級アンモニウム塩基含有共重合体を得た。

【0078】次いで、先に得た離型剤分散液20部、スチレン65部、n-ブチルアクリレート17部、カーボンブラック（商品名モナーク120、キャボット社製）7部、4級アンモニウム塩基含有共重合体（MW=40,000、スチレン比率89.775モル%、n-ブチルアクリレート比率9.975モル%、4級アンモニウム塩基含有モノマー比率0.25モル%）5部、ジビニルベンゼン0.3部を、通常の攪拌装置で攪拌、混合した後、メディア型分散機により、均一分散し、そこに重合開始剤（t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、日本油脂社製）4部を溶解させ重合性単量体混合物を得た。

【0079】他方、イオン交換水250部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9.5部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）5.8部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。生成した上記コロイドの粒径分布をマイクロトラック粒径分布測定器（日機装社製）で測定したところ、粒径は、D50

（個数粒径分布の50%累積値）が0.37μmで、D90（個数粒径分布の90%累積値）が0.81μmであった。このマイクロトラック粒径分布測定器による測定においては、測定レンジ=0.12~704μm、測定時間=30秒、媒体=イオン交換水の条件で行った。

【0080】上記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、上記単量体混合物を投入し、TK式ホモミキサーを用いて12,000rpmの回転数で高剪断攪拌して、単量体混合物の液滴を造粒した。この造粒した単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、90℃で重合反応を開始させ、8時間継続した後、反応を停止し、pH11のトナー粒子の水分散液を得た。

【0081】上記により得た現像剤用重合体粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系のpHを約5.5にして酸洗浄（25℃、10分間）を行った。次いで、濾過、脱水し、脱水後、洗浄水を振りかけて水洗浄を行った。その後、乾燥器（45℃）にて2昼夜乾燥を行い重合体粒子を得た。

【0082】上記により得られた現像剤用重合体粒子100部に、疎水化処理した平均粒子径8nmのシリカ（WACKER CHEMIE 社製；商品名「HVK 2150」）1.2部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して非磁性一成分現像剤を製造した。

【0083】上記処方により得られた現像剤の体積平均粒径（dv）は6.9μmであった。画像評価では、高温高湿下および低温低湿下のいずれにおいても、色調が良く、画像濃度が高く、カブリの無い極めて良好な画像が得られた。その他の評価結果を表1に示した。

【0084】比較例1

実施例 1 において無機分散剤としてアエロジル # 200 をイオン交換水 300 部に 2 部分散させて用いたこと以外は実施例 1 と同様にして現像剤を得た。評価結果を表 1 に示した。

【0085】

【表 1】

(表 1)

	実施例	比較例
	1	1
MW ( $\times 10^4$ )	4.0	4.0
モル分率 (%)	0.25	0.25
重量部	5.0	5.0
無機分散剤	水酸化マグネシウム	アエロジル # 200
トナー粒径 ( $\mu\text{m}$ )	6.9	7.2
定着温度	140℃	150℃
流動性	87%	58%
保存性	0. / 5	2. 4
帯電量 ( $\mu\text{c/g}$ )		
H/H	28	24
L/L	31	34
画質		
環境性 (H/H)	○	△
(L/L)	○	×
耐久性	○	×

【0086】尚、表中の Mw は 4 級アンモニウム塩基含有共重合体の重量平均分子量であり、モル分率は、4 級アンモニウム塩基含有共重合体中の 4 級アンモニウム塩基含有 (メタ) アクリレート単位の割合 (モル%) であり、部は、4 級アンモニウム塩基含有共重合体の懸濁重合する単量体等組成物に対する割合である。以下の表 2 ~ 4 についても同様である。

【0087】実施例 2

3 リットルフラスコにトルエン 900 部 スチレン 88 部 ブチルアクリレート 12.8 部 メタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジクロライド 0.7 部およびア

ゾビスジメチルバレロニトリル 5 部を仕込み攪拌、80℃で 8 時間反応後減圧蒸留により溶剤を除去し Mw 26,000 の 4 級アンモニウム塩基含有共重合体を得た。実施例 1 において 4 級アンモニウム塩基含有共重合体の分子量を 26,000 であるものを用いた他は実施例 1 と同様にして現像剤を得た。評価結果を表 2 に示した。

【0088】実施例 3

3 リットルフラスコにトルエン 900 部、スチレン 88 部、ブチルアクリレート 12.8 部、メタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジクロライド 0.7 部、1,4-ブタンジオールジアクリレート 0.1 部およびアゾビスジメチルバレロニトリル 2 部を仕込み攪拌、80℃で 8 時間反応後減圧蒸留により溶剤を除去し Mw 162,000 の 4 級アンモニウム塩基含有共重合体を得た。実施例 1 において 4 級アンモニウム塩基含有共重合体の分子量を 162,000 であるものを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして現像剤を得た。評価結果を表 2 に示した。

【0089】比較例 2

実施例 1 において、4 級アンモニウム塩基含有共重合体の分子量を 21,000 であるものを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして現像剤を得た。評価結果を表 2 に示した。帯電が高くなり、LL の印字濃度が低く、また耐久でも画像に不具合が起きていた。

【0090】比較例 3

実施例 1 において、4 級アンモニウム塩基含有共重合体の分子量を 1,500,000 であるものを用いた他は実施例 1 と同様にして現像剤を得た。評価結果を表 2 に示した。4 級アンモニウム塩基含有共重合体の分子量が高いために重合性単量体等組成物の粘度が高く、粒径が大きくなり、分布が乱れた。

【0091】

【表 2】

(表 2)

	実施例		比較例	
	2	3	2	3
MW ( $\times 10^4$ )	2. / 5	16.2	2.1	150
モル分率 (%)	0.25	0.25	0.25	0.25
重量部	5.0	5.0	5.0	5.0
トナー粒径 ( $\mu\text{m}$ )	6.9	7.0	7.2	12
定着温度	140℃	150℃	140℃	160℃
流動性	85%	88%	6 / 5%	72%
保存性	0. / 5	0.4	2.4	1.5
帯電量 ( $\mu\text{c/g}$ )				
H/H	28	30	31	12
L/L	31	32	34	18
画質				
環境性 (H/H)	○	○	△	△
(L/L)	○	○	△	△
耐久性	○	○	×	×

【0092】実施例 4

実施例 1 において、4 級アンモニウム塩基含有共重合体

の分子量を41,000、官能基モル分率0.01%であるものを用いたこと以外は実施例1と同様にして現像剤を得た。評価結果を表3に示した。

【0093】実施例5

実施例1において、4級アンモニウム塩基含有共重合体の分子量を42,000、官能基モル分率0.4%であるものを用いたこと以外は実施例1と同様にして現像剤を得た。評価結果を表3に示した。

【0094】比較例4

実施例1において、4級アンモニウム塩基含有共重合体

の分子量を40,000、官能基モル分率0.005部であるものを用いたこと以外は実施例1と同様にして現像剤を得た。評価結果を表3に示した。

【0095】比較例5

実施例1において、4級アンモニウム塩基含有共重合体の分子量を42,000、官能基モル分率0.5%であるものを用いたこと以外は実施例1と同様にして現像剤を得た。評価結果を表3に示した。

【0096】

【表3】

	実施例		比較例	
	4	5	4	5
MW ( $\times 10^4$ )	4.1	4.2	4.0	4.2
モル分率 (%)	0.01	0.4	0.005	0.5
重量部	2.0	2.0	2.0	2.0
トナー粒径 ( $\mu\text{m}$ )	7.1	7.0	/5.8	7.1
定着温度	140℃	140℃	140℃	150℃
流動性	86%	89%	75%	70%
保存性	1.0	0.8	4.2	3.8
帯電量 ( $\mu\text{c/g}$ )				
H/H	2/5	29	19	38
L/L	29	32	22	30
画質				
環境性 (H/H)	○	○	×	△
(L/L)	○	○	△	×
耐久性	○	○	△	△

【0097】実施例6

実施例1において、4級アンモニウム塩基含有共重合体の分子量を41,000、官能基モル分率0.2%、共重合体含有量0.01部であるものを用いたこと以外は実施例1と同様にして現像剤を得た。評価結果を表4に示した。

【0098】実施例7

実施例1において、4級アンモニウム塩基含有共重合体の分子量を40,000、官能基モル分率0.2%、共重合体含有量10.0部であるものを用いたこと以外は実施例1と同様にして現像剤を得た。評価結果を表4に示した。

【0099】比較例6

実施例1において、4級アンモニウム塩基含有共重合体の分子量を42,000、官能基モル分率0.2%、共重合体含有量0.005部であるものを用いたこと以外は実施例1と同様にして現像剤を得た。評価結果を表4に示した。

【0100】比較例7

実施例1において、4級アンモニウム塩基含有共重合体の分子量を41,000、官能基モル分率0.2%、共重合体含有量12.0部であるものを用いたこと以外は実施例1と同様にして現像剤を得た。評価結果を表4に示した。

【0101】

【表4】

(表 4)

	実施例		比較例	
	6	7	6	7
MW ( $\times 10^4$ )	4.1	4.0	4.2	4.1
モル分率 (%)	0.2	0.2	0.2	0.2
重量部	0.01	10.0	0.005	12.0
トナー粒径 ( $\mu\text{m}$ )	7.1	/5.9	7.0	10.5
定着温度	140℃	150℃	140℃	150℃
流動性	88%	80%	72%	68%
保存性	0.4	1.0	3.4	4.8
帯電量 ( $\mu\text{c/g}$ )				
H/H	2/5	41	17	58
L/L	29	38	21	/52
画質				
環境性 (H/H)	○	○	×	×
(L/L)	○	○	△	×
耐久性	○	○	×	×

【0102】

【発明の効果】本発明によれば、保存性、流動性に優れ、且つ、低温低湿下および高温高湿下のいずれの環境

においても、帯電量が余り変化せず、画質の低下が殆ど見られないので、非磁性一成分現像方式の印刷機や、複写機に好適に使用することができる。